

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-348249

(P2001-348249A)

(43)公開日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51)Int.Cl.  
C 0 3 C 6/02

識別記号

F I  
C 0 3 C 6/02

テ-モ-ト\*(参考)  
4 G 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願2000-164470(P2000-164470)

(22)出願日 平成12年6月1日 (2000.6.1)

(71)出願人 000232243  
日本電気硝子株式会社  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号  
(72)発明者 伊吹 雄  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内  
(72)発明者 小森 宏師  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブラウン管ガラスのリサイクル方法

(57)【要約】

【目的】 カーボンダグが付着したブラウン管ガラスをカレットとしてリサイクルするにあたり、スラッジ等の二次的廃棄物を発生させないリサイクル方法を提供することである。

【構成】 本発明のブラウン管ガラスのリサイクル方法は、不要となったブラウン管を解体し、そのガラスを粉碎して作製したカーボンダグ付きカレットとガラスの還元を防止するために十分な量の酸化剤を含む調合原料とを混合して熔融することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】不要となったブラウン管を解体し、そのガラスを粉碎して作製したカーボンダグ付きカレットとガラスの還元を防止するために十分な量の酸化剤を含む調合原料とを混合して熔融することを特徴とするブラウン管ガラスのリサイクル方法。

【請求項2】酸化剤の含有量がカーボンダグ付きカレットの使用量に対して、1質量%以上であることを特徴とする請求項1記載のブラウン管ガラスのリサイクル方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ブラウン管ガラスのリサイクル方法に関し、特に、ファンネルガラスやネックガラスの内外表面に形成されたカーボンダグを除去せずにガラス原料として再利用する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ブラウン管は、映像が映し出されるパネル部と、電子銃が装着される管状のネック部と、パネル部とネック部を接続する漏斗状のファンネル部とから構成され、陽極に印加電圧をかけると、陰極である電子銃から電子線が出てパネル部の内面に設けられた蛍光体を発光させてパネル部に映像を映し出す。この時に制動X線が管内に発生し、これが外囲器を通して管外に漏れると人体に悪影響を及ぼすため、この種の外囲器には高いX線吸収能を有するガラスが用いられている。

【0003】近年、廃棄物の減量化、有害成分による環境汚染の防止、資源の再利用のため、使用済みテレビを解体して、素材の種類別等に分類し、できるだけ多くの有用材料を資源として再利用可能とし、廃棄量を極力減少させ、環境汚染を防止することが求められている。特に、テレビの構成部品中、ブラウン管は大きな容積を占め、これを解体して、そのガラスを原料としてリサイクルすることが強く求められている。

【0004】ブラウン管ガラスを構成するファンネルガラスやネックガラスについては、陽極に印加電圧をかけて、電子銃から電子線を発生させる際に、ブラウン管バルブ内の電位を同じにする必要があるため、ファンネルガラスやネックガラスの内外表面にカーボンの導電膜（カーボンダグ）が塗布されている。

【0005】このカーボンダグは還元物質であり、カーボンダグが付着したガラスを粗碎して、粗碎したガラスからカーボンダグを除去せずにカレットとして使用した場合、ガラスの熔融工程でガラスの酸化物が還元され、金属異物が生成し、ガラス製品の欠陥となる。このため、カーボンダグが付着したガラスは、カーボンダグをガラスから剥離除去しておく必要がある。

【0006】従来、ファンネルガラスやネックガラスの内外表面に形成されたカーボンダグを剥離除去する方法

として、酸又はアルカリ溶液へガラスを浸漬してカーボンダグを除去する方法や、ミキサー中でガラスを混練し、ガラス同士の衝突によりカーボンダグを除去する攪拌混合方法、酸化アルミニウム粉末やガラスピースをプラスチックすることによりカーボンダグを除去するプラスチック方法がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法には以下のような問題がある。

10 【0008】酸又はアルカリ溶液へガラスを浸漬してカーボンダグを除去する方法は、溶液中に発生するスラッジを処理する必要がある。また、ファンネルガラスやネックガラスは鉛系のガラスであり、スラッジ中に有害物質である酸化鉛が混入するため、スラッジから酸化鉛を取り除く処理工程をも必要とする。更に、使用済み溶液の濾過や排水処理に高価な設備を必要とする等の問題がある。

【0009】また、ミキサー中でガラスを混練し、ガラス同士の衝突によりカーボンダグを除去する攪拌混合方法は、ガラス片同士の衝突によりガラス微粉末が発生し、これらのガラス微粉末は除去されたカーボンダグと混合されているため、廃棄物中に酸化鉛の混入を防止するための分離工程が必要となる。

20 【0010】更に、酸化アルミニウム粉末やガラスピースをプラスチックすることによりカーボンダグを除去するプラスチック方法は、廃棄物として発生する使用済みのプラスチックを処理する必要がある。また、プラスチック法も、ガラスを削るために、廃棄物中に酸化鉛の混入を防止するための分離工程が必要となる。

30 【0011】このように従来の方法においては、スラッジや使用済み処理材といった二次的廃棄物の処理を必要とするという問題があり、工程増加による効率の低下を来たすと共にコストが増大するという問題があった。

【0012】本発明の目的は、上記した従来の問題点を顧みて提案するもので、カーボンダグが付着したブラウン管ガラスをカレットとしてリサイクルするにあたり、スラッジ等の二次的廃棄物を発生させないリサイクル方法を提供することである。

## 【0013】

40 【課題を解決するための手段】本発明のブラウン管ガラスのリサイクル方法は、不要となったブラウン管を解体し、そのガラスを粉碎して作製したカーボンダグ付きカレットとガラスの還元を防止するために十分な量の酸化剤を含む調合原料とを混合して熔融することを特徴とする。

## 【0014】

【作用】本発明のブラウン管ガラスのリサイクル方法は、ガラスの還元を防止するのに十分な量の酸化剤を用いるために、金属異物の生成を防止することができる。

50 つまり、酸化剤が還元物質であるカーボンダグ中の炭素

を酸化し、還元能力のない二酸化炭素にするためである。

【0015】酸化剤としては、硝酸塩、硫酸塩、過マンガン酸塩、クロム酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩等が使用できるが、低い融点を有することや取り扱いの簡便さから硝酸塩を用いることが好ましい。また、硝酸塩としては、硝酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類塩、遷移金属の塩等があるが、アルカリ金属の塩である硝酸ナトリウムまたは硝酸カリウムを用いることが望ましい。その理由は、硝酸ナトリウムまたは硝酸カリウムは硝酸塩の中でも低温で分解し、カーボンダグと早く反応するためである。また、ブラウン管ガラスにはナトリウムやカリウムが含有されていて、ナトリウムまたはカリウム原料としても使用できるためである。

【0016】硝酸塩を用いた場合、硝酸塩は、温度上昇と共に酸素と亜硝酸塩に分解し、更に、亜硝酸塩が塩の酸化物、酸素、窒素酸化物に熱分解する。硝酸塩の分解により発生した酸素は、カーボンダグの炭素を酸化して、二酸化炭素を発生させ、これにより、ガラスに付着しているカーボンダグが除去される。そして、カーボン\*20

\* ダグが除去されたガラスと調合原料は反応して、均一なガラスとなり、新たに製品となる。

【0017】また、酸化剤は、カーボンダグ付きカレットの使用量に対して1質量%以上使用することが好ましい。1質量%より少ないと、カーボンダグを十分に酸化することができず、ガラス中に金属異物が生成しやすくなるため好ましくない。

【0018】

【実施例】以下、実施例に基づいて、本発明を説明する。

【0019】表1は、本発明の実施例（試料No. 1～5）を、表2は比較例（試料No. 6～10）を示すものである。尚、表中の硝酸ナトリウムと硝酸カリウムの使用量は、ガラスに対しての割合を表わしたものである。

【0020】また、表3はカーボンダグ付きカレットのガラス組成と目標ガラスの調合組成を示すものである。

【0021】

【表1】

	実 築 例				
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
カレット使用率(%)	10	50	70	90	70
硝酸ナトリウムの使用量(質量%)	0.1	0.4	—	1.0	0.3
硝酸カリウムの使用量(質量%)	—	0.2	0.7	—	0.4
カレットに対する硝酸塩の割合(%)	1.0	1.2	1.0	1.1	1.0
リサイクルの可否	○	○	○	○	○

【0022】

※ ※ 【表2】

	比 較 例				
	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
カレット使用率(%)	10	20	30	90	90
硝酸ナトリウムの使用量(質量%)	—	—	0.1	0.8	—
硝酸カリウムの使用量(質量%)	—	0.1	0.1	—	0.8
カレットに対する硝酸塩の割合(%)	0	0.5	0.7	0.9	0.9
リサイクルの可否	×	×	×	×	×

【0023】

【表3】

組成(質量%)	カレット	調合組成
SiO <sub>2</sub>	53.0	52.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3	3.3
PbO	23.0	22.8
MgO	2.0	1.9
CaO	3.4	3.8
SrO	0.4	0.6
BaO	0.6	0.7
Na <sub>2</sub> O	6.2	6.3
K <sub>2</sub> O	7.9	7.6
Sn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.3

【0024】各試料は以下のようにして調製した。

【0025】まず、表3の組成を有するカーボンダグが付着したブラウン管ガラスを1mm以下に粉碎しカレットを作製する。次いで、表3のガラス組成になるよう原料を調合し、表1、2のカレット使用率となるよう調合原料とカレットを混合する。続いて、調合原料とカレットを混合したものを白金ルツボに入れて、15\*

\* 00°C、1時間で熔融する。その後、ガラスを取り出し、各試料とした。尚、硝酸ナトリウムや硝酸カリウムは、ナトリウム原料やカリウム原料の一部と置換した。

【0026】このようにして得られた各試料について、ガラス中の金属異物の有無を顕微鏡で観察し、金属異物が認められなかったものを○、認められたものを×として、リサイクルの可否を評価した。

【0027】その結果、本発明の実施例である試料No. 1~5については、カーボンダグ付きカレットの使用量に対して、硝酸塩である硝酸ナトリウムや硝酸カリウムの使用量が1%以上であるため、金属異物は確認できなかった。一方、比較例である試料No. 6~10については、硝酸ナトリウムや硝酸カリウムの添加量が1%以下であるため、金属異物が確認された。

【0028】

【発明の効果】以上のように本発明の方法によれば、従来のように予めカーボンダグを除去する工程を必要としないため、スラッジ等の二次的廃棄物を発生させることがない。また、ブラウン管ガラスの内外表面に形成されたカーボンダグを除去せずにガラス熔融窯に投入しても、金属異物のないガラスが得られる。従って、カーボンダグ付きブラウン管ガラスのリサイクル方法として好適である。

---

#### フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA01 BB04 CC03 DA06 DB03  
 DC01 DD01 DE01 DF04 EA01  
 EB03 EC03 ED03 EE03 EF02  
 EG02 FA01 FA10 FB01 FC01  
 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01  
 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10  
 GB01 CC01 GD01 GE01 HH01  
 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11  
 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01  
 JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10  
 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10  
 MM01 NN40